

## 明 細 書

### 軟磁性材料ならびに圧粉磁心およびその製造方法

#### 技術分野

- [0001] この発明は、一般的には、軟磁性材料ならびに圧粉磁心およびその製造方法に関し、より特定のには、絶縁性の被膜によって覆われた金属磁性粒子を備える軟磁性材料ならびに圧粉磁心およびその製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、モーターコアやトランスコアなどの電気電子部品において高密度化および小型化が図られており、より精密な制御を小電力で行えることが求められている。このため、これらの電気電子部品の作製に使用される軟磁性材料であって、特に中高周波領域において優れた磁気的特性を有する軟磁性材料の開発が進められている。
- [0003] このような軟磁性材料に関して、たとえば、特開2002-246219号公報には、高い温度環境下の使用に際しても磁気特性が維持できることを目的とした圧粉磁心およびその製造方法が開示されている(特許文献1)。特許文献1に開示された圧粉磁心の製造方法によれば、まず、リン酸被膜処理アトマイズ鉄粉に所定量のポリフェニレンサルファイド(PPS樹脂)を混合し、これを圧縮成形する。得られた成形体を空気中において温度320℃で1時間加熱し、さらに温度240℃で1時間加熱する。その後、冷却することによって圧粉磁心を作製する。

特許文献1: 特開2002-246219号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0004] このように作製された圧粉磁心の内部に、多数の歪み(転位、欠陥)が存在する場合、これらの歪みは磁壁移動(磁束変化)の妨げとなるため、圧粉磁心の透磁率を低下させる原因となる。特許文献1に開示された圧粉磁心では、二度に渡って成形体を実施される熱処理によっても内部に存在する歪みが十分に解消されていない。このため、得られた圧粉磁心の実効透磁率は、周波数やPPS樹脂の含有量によっても変化するが、常に400以下の低い値にとどまっている。

[0005] また、圧粉磁心の内部に存在する歪みを十分に低減させるため、成形体を実施する熱処理の温度を高くすることが考えられる。しかし、アトマイズ鉄粉を覆うリン酸化合物は、耐熱性に劣っているため、温度を高く設定すると熱処理時に劣化する。このため、リン酸被膜処理アトマイズ鉄粉の粒子間渦電流損が増大し、圧粉磁心の透磁率が低下するおそれが生じる。

[0006] そこでこの発明の目的は、上記の課題を解決することであり、所望の磁気的特性が得られる軟磁性材料ならびに圧粉磁心およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] この発明のひとつの局面に従った軟磁性材料は、複数の複合磁性粒子を備える。複数の複合磁性粒子の各々は、鉄を含む金属磁性粒子と、金属磁性粒子の表面を取り囲み、非鉄金属を含む下層被膜と、下層被膜の表面を取り囲み、酸素および炭素の少なくともいずれか一方を含む絶縁性の上層被膜とを有する。非鉄金属の、上層被膜に含まれる酸素および炭素の少なくともいずれか一方に対する親和力は、鉄のその親和力よりも大きい。

[0008] このように構成された軟磁性材料によれば、下層被膜を金属磁性粒子と絶縁性の上層被膜との間に設けることによって、軟磁性材料の熱処理時に、上層被膜に含まれる酸素または炭素が金属磁性粒子に拡散することを防止できる。つまり、下層被膜は、金属磁性粒子に含まれる鉄と比較して、酸素または炭素に対する親和力が大きい非鉄金属を含む。このため、酸素および炭素が積極的に非鉄金属と反応することによって下層被膜に捕獲された状態となり、酸素および炭素が金属磁性粒子内に浸入することを防止できる(ゲッター効果)。これにより、金属磁性粒子中の不純物濃度の増加を抑え、金属磁性粒子の磁気的特性が劣化することを防止できる。また同時に、金属磁性粒子への酸素および炭素の拡散を防止することによって、上層被膜における酸素および炭素の含有量が低下することを抑制できる。これにより、上層被膜の分解または変質が進行して上層被膜の絶縁性が劣化することを防止できる。

[0009] この発明の別の局面に従った軟磁性材料は、複数の複合磁性粒子を備える。複数の複合磁性粒子の各々は、鉄を含む金属磁性粒子と、金属磁性粒子の表面を取り囲み、非鉄金属を含む下層被膜と、下層被膜の表面を取り囲み、酸素および炭素の

少なくともいずれか一方を含む絶縁性の上層被膜とを有する。非鉄金属における、上層被膜に含まれる酸素および炭素の少なくともいずれか一方の拡散係数は、鉄におけるその拡散係数よりも小さい。

- [0010] このように構成された軟磁性材料によれば、下層被膜を金属磁性粒子と絶縁性の上層被膜との間に設けることによって、軟磁性材料の熱処理時に、上層被膜に含まれる酸素または炭素が金属磁性粒子に拡散することを抑制できる。つまり、下層被膜は、金属磁性粒子に含まれる鉄と比較して、酸素または炭素の拡散係数が小さい非鉄金属を含む。このため、上層被膜から金属磁性粒子に向かう酸素および炭素の拡散速度が下層被膜において遅くなり、酸素および炭素が金属磁性粒子内に浸入することを抑制できる（バリアー効果）。これにより、金属磁性粒子中の不純物濃度の増加を抑え、金属磁性粒子の磁気的特性が劣化することを防止できる。また同時に、金属磁性粒子への酸素および炭素の拡散を防止することによって、上層被膜における酸素および炭素の含有量が低下することを抑制できる。これにより、上層被膜の分解または変質が進行して、上層被膜の絶縁性が劣化することを防止できる。
- [0011] 以上説明した理由から、これらの発明によれば、金属磁性粒子および絶縁性の上層皮膜の劣化を懸念することなく、軟磁性材料に高温の熱処理を実施することができる。
- [0012] また好ましくは、非鉄金属は、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)およびニッケル(Ni)からなる群より選ばれた少なくとも一種を含む。このように構成された軟磁性材料によれば、これらの材料は、鉄と比較して、酸素または炭素に対する親和力が大きい、酸素または炭素の拡散係数が小さい。このため、下層被膜によるゲッター効果およびバリアー効果の少なくともいずれか一方によって、上述の効果を得ることができる。
- [0013] 加えて、これらの材料と酸素または炭素とが反応することによって、下層被膜の電気抵抗が増大する場合がある。この場合、上層被膜とともに下層被膜を絶縁被膜として機能させることができる。また、これらの材料は、金属磁性粒子に含まれる鉄に固溶しても、金属磁性粒子の軟磁性を悪化させない。このため、軟磁性材料の磁気的特性が低減することを防止できる。

- [0014] また好ましくは、下層被膜の平均厚みは、50nm以上1  $\mu$  m以下である。このように構成された軟磁性材料によれば、下層被膜の平均厚みが50nm以上であるため、下層被膜によるゲッター効果またはバリアー効果を確実に得ることができる。また、下層被膜の平均厚みが1  $\mu$  m以下であるため、本発明による軟磁性材料を用いて成形体を作製した場合に、金属磁性粒子間の距離が大きくなりすぎるということがない。これにより、金属磁性粒子間に反磁界が発生する(金属磁性粒子に磁極が生じてエネルギーの損失が発生する)ことを防止し、反磁界の発生に起因したヒステリシス損の増大を抑制できる。また、軟磁性材料に占める非磁性層の体積比率を抑え、飽和磁束密度が低下することを抑制できる。
- [0015] また好ましくは、上層被膜は、リン化合物、シリコン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物およびチタン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種を含む。このように構成された軟磁性材料によれば、これらの材料は絶縁性に優れているため、金属磁性粒子間に流れる渦電流をより効果的に抑制することができる。
- [0016] また好ましくは、上層被膜の平均厚みは、10nm以上1  $\mu$  m以下である。このように構成された軟磁性材料によれば、上層被膜の平均厚みが10nm以上であるため、被膜中を流れるトンネル電流を抑制し、このトンネル電流に起因する渦電流損の増大を抑えることができる。また、上層被膜の平均厚みが1  $\mu$  m以下であるため、本発明による軟磁性材料を用いて成形体を作製した場合に、金属磁性粒子間の距離が大きくなりすぎるということがない。これにより、金属磁性粒子間に反磁界が発生することを防止し、反磁界の発生に起因したヒステリシス損の増大を抑制できる。また、軟磁性材料に占める非磁性層の体積比率を抑え、飽和磁束密度が低下することを抑制できる。
- [0017] この発明に従った圧粉磁心は、上述のいずれかに記載の軟磁性材料を用いて作製された圧粉磁心である。このように構成された圧粉磁心によれば、高温の熱処理によって、圧粉磁心の内部に存在する歪みを十分に低減させ、ヒステリシス損の小さい磁気的特性を得ることができる。また同時に、高温で熱処理されたにもかかわらず下層被膜に働きによって保護された絶縁性の上層被膜によって、渦電流損の小さい磁気的特性を得ることができる。

[0018] また好ましくは、圧粉磁心は、複数の複合磁性粒子間に介在して、複数の複合磁性粒子を互いに接合し、ポリエチレン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂およびポリテトラフルオロエチレンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含む有機物をさらに備える。このように構成された圧粉磁心によれば、これらの有機物は、複数の複合磁性粒子間を強固に接合するとともに、軟磁性材料の加圧成形時に潤滑剤として機能し、複合磁性粒子同士が擦れ合って上層被膜が破壊されることを防止する。このため、圧粉磁心の強度を向上させ、さらに、渦電流損を低減させることができる。また、金属磁性粒子は下層被膜によって覆われているため、これらの有機物に含まれる酸素または炭素が金属磁性粒子内に拡散することも防止できる。

[0019] この発明に従った圧粉磁心の製造方法は、複数の複合磁性粒子を加圧成形することによって成形体を形成する工程と、成形体を500℃以上の温度で熱処理をする工程とを備える。このように構成された圧粉磁心の製造方法によれば、成形体を実施する熱処理の温度を500℃以上に設定することによって、圧粉磁心の内部に存在する歪みを十分に低減させることができる。また、このような高温に成形体を晒した場合であっても、下層被膜の働きによって金属磁性粒子および絶縁性の上層被膜が劣化することを防止できる。

#### 発明の効果

[0020] 以上説明したように、この発明に従えば、所望の磁気的特性が得られる軟磁性材料ならびに圧粉磁心およびその製造方法を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]この発明の実施の形態における軟磁性材料を用いて作製された圧粉磁心の断面を示す模式図である。

[図2]下層被膜が、鉄と比較して酸素または炭素に対する親和性が大きい非鉄金属によって形成されている場合において、図1中の2点鎖線IIで囲まれた範囲を拡大して示した模式図である。

[図3]下層被膜が、鉄と比較して酸素または炭素の拡散係数が小さい非鉄金属から形成されている場合において、図1中の2点鎖線IIで囲まれた範囲を拡大して示した

模式図である。

[図4]各種の金属が固溶した鉄の結晶磁気異方性と、固溶した金属の含有量との関係を示すグラフである。

#### 符号の説明

[0022] 10 金属磁性粒子、20 下層被膜、30 上層被膜、40 複合磁性粒子、50 有機物。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0023] この発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

[0024] 図1を参照して、軟磁性材料は、金属磁性粒子10と、金属磁性粒子10の表面を取り囲む下層被膜20と、下層被膜20の表面を取り囲む上層被膜30とからなる複数の複合磁性粒子40を備える。複数の複合磁性粒子40の間には、ポリエチレン樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂およびポリテトラフルオロエチレン(テフロン(登録商標))などから形成された有機物50が介在している。圧粉磁心は、複数の複合磁性粒子40の各々が、複合磁性粒子40が有する凹凸の噛み合わせによって互いに接合されたり、有機物50によって互いに接合されることによって形成されている。

[0025] なお、本発明において有機物50は必ずしも設けられている必要はなく、複数の複合磁性粒子40の各々が、複合磁性粒子40が有する凹凸の噛み合わせによってのみ接合されていても良い。

[0026] 金属磁性粒子10は、鉄(Fe)を含み、たとえば、鉄(Fe)、鉄(Fe)－シリコン(Si)系合金、鉄(Fe)－窒素(N)系合金、鉄(Fe)－ニッケル(Ni)系合金、鉄(Fe)－炭素(C)系合金、鉄(Fe)－ホウ素(B)系合金、鉄(Fe)－コバルト(Co)系合金、鉄(Fe)－リン(P)系合金、鉄(Fe)－クロム(Cr)系合金、鉄(Fe)－ニッケル(Ni)－コバルト(Co)系合金および鉄(Fe)－アルミニウム(Al)－シリコン(Si)系合金などから形成されている。金属磁性粒子10は、鉄単体であっても鉄系の合金であってもよい。

[0027] 金属磁性粒子10の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属磁性粒子10の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以上にした場合、金属磁性粒子10が酸化されにくいいため、圧粉磁心の磁気的特性を向上させることができる。また、金属磁性粒子10

の平均粒径を300  $\mu\text{m}$ 以下にした場合、加圧成形時において粉末の圧縮性が低下することがない。これにより、加圧成形によって得られる成形体の密度を大きくすることができる。

[0028] なお、ここで言う平均粒径とは、ふるい法によって測定した粒径のヒストグラム中、粒径の小さいほうからの質量の和が総質量の50%に達する粒子の粒径、つまり50%粒径Dをいう。

[0029] 下層被膜20は、アルミニウム、クロム、シリコン、チタン、バナジウムまたはニッケルなどの非鉄金属を含んで形成されている。下層被膜20を形成する非鉄金属の炭素および酸素に対する親和力を、鉄の炭素および酸素に対する親和力とともに表1に示す。表1中には、これらの金属と炭素および酸素との反応によってそれぞれ生成される一次生成化合物と、その反応時に発生する生成熱とが示されており、生成熱の絶対値が大きいほど、炭素または酸素に対する親和力が大きいと判断される。

[0030] [表1]

Metal	炭素に対する親和力		酸素に対する親和力	
	一次生成化合物	生成熱 (@25°C) (kJ/mol)	一次生成化合物	生成熱 (@25°C) (kJ/mol)
Al	$\text{Al}_4\text{C}_3$	-3675	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1677
Cr	$\text{Cr}_3\text{C}_2$	-2721	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1129
Ni	なし	-	$\text{NiO}$	-241
Si	$\text{SiC}$	-1240	$\text{SiO}_2$	-910
Ti	$\text{TiC}$	-5900	$\text{TiO}$	-805
V	$\text{VC}$	-1245	$\text{V}_2\text{O}_3$	-1219
Fe	$\text{Fe}_3\text{C}$	-1109	$\text{FeO}$	-264

[0031] 表1を参照して、アルミニウム、クロム、シリコン、チタンおよびバナジウムの炭素および酸素に対する親和力は、鉄の炭素および酸素に対する親和力よりも大きいことが分かる。また、ニッケルに関しても、ニッケルの炭化物は存在しないが、酸素に対する親和力は、鉄の酸素に対する親和力と同程度である。

[0032] 次に、下層被膜20を形成する非鉄金属における炭素および酸素の拡散係数を、鉄における炭素および酸素の拡散係数とともに表2に示す。なお、表2中に示す拡散振動係数 $D_0$ および拡散活性化エネルギー $Q$ は、500°Cから900°Cほどの温度にお

ける値であり、拡散係数Dおよび拡散距離Lは、温度600℃における値である。

[0033] [表2]

Metal	C 拡散係数 in Metal			O 拡散係数 in Metal			
	Do ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Q (kJ/mol)	D (@600°C) ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	L (@600°C) ( $\mu\text{m}$ )	Do ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Q (kJ/mol)	D (@600°C) ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
Al	-	-	-	-	-	-	-
Cr	$9.00 \times 10^{-7}$	111	$2.06 \times 10^{-13}$	7.7	-	-	-
Ni	$1.20 \times 10^{-5}$	142	$3.83 \times 10^{-14}$	3.3	$5.80 \times 10^{-4}$	292	$1.97 \times 10^{-21}$
Si	$1.90 \times 10^{-4}$	13	$3.17 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^4$	$2.10 \times 10^{-5}$	241	$8.01 \times 10^{-20}$
Ti	$7.90 \times 10^{-8}$	128	$1.74 \times 10^{-15}$	0.71	$5.10 \times 10^{-7}$	140	$2.15 \times 10^{-15}$
V	$4.90 \times 10^{-7}$	114	$7.41 \times 10^{-14}$	4.6	$1.10 \times 10^{-5}$	121	$6.34 \times 10^{-13}$
Fe	$1.24 \times 10^{-5}$	96	$2.24 \times 10^{-11}$	80	$1.00 \times 10^{-5}$	111	$2.29 \times 10^{-12}$

Do : 拡散振動数項

Q : 拡散活性化エネルギー

D (拡散係数) :  $D_0 \times \exp(-Q/RT)$  : R ガス定数=8.315[J/mol/K]、T 温度 [K]

L : 拡散距離 (拡散時間=1 時間、拡散源と被拡散体の接合面=球面を仮定)



- [0034] 表2を参照して、クロム、ニッケル、チタンおよびバナジウムにおける炭素の拡散係数は、鉄における炭素の拡散係数よりも小さいことが分かる。また、ニッケル、シリコン、チタンおよびバナジウムにおける酸素の拡散係数は、鉄における酸素の拡散係数よりも小さいことが分かる。つまり、下層被膜20は、鉄と比較して、炭素または酸素に対する親和性が大きい非鉄金属、炭素または酸素の拡散係数が小さい非鉄金属、または炭素または酸素に対する親和性が大きく、かつ、炭素または酸素の拡散係数が小さい非鉄金属から形成されている。
- [0035] 下層被膜20の平均厚みは、50nm以上1  $\mu$  m以下であることが好ましい。なお、ここで言う平均厚みとは、組成分析(TEM-EDX:transmission electron microscope energy dispersive X-ray spectroscopy)によって得られる膜組成と、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS:inductively coupled plasma-mass spectrometry)によって得られる元素量とを鑑みて相当厚さを導出し、さらに、TEM写真により直接、被膜を観察し、先に導出された相当厚さのオーダーを確認することで決定されるものと言う。
- [0036] 上層被膜30は、酸素または炭素を含み、少なくとも電気的絶縁性を有する材料から形成されており、たとえば、リン化合物、シリコン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物およびチタン化合物などから形成されている。このような材料としては、リンと鉄とを含むリン酸鉄の他、リン酸マンガン、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、酸化シリコン、酸化チタン、酸化アルミニウムまたは酸化ジルコニウムなどを挙げることができる。また、シリコーン樹脂等の有機金属化合物を用いても良い。上層被膜30の平均厚みは、10nm以上1  $\mu$  m以下であることが好ましい。なお、ここで言う平均厚みについても、上述の方法と同様の方法によって決定される。
- [0037] 上層被膜30は、複数の金属磁性粒子10間の絶縁層として機能する。金属磁性粒子10を上層被膜30で覆うことによって、圧粉磁心の電気抵抗率 $\rho$ を大きくすることができる。これにより、複数の金属磁性粒子10間に渦電流が流れるのを抑制して、渦電流損に起因する圧粉磁心の鉄損を低減させることができる。
- [0038] この発明の実施の形態における軟磁性材料は、複数の複合磁性粒子40を備える。複数の複合磁性粒子40の各々は、鉄を含む金属磁性粒子10と、金属磁性粒子10

の表面を取り囲み、非鉄金属を含む下層被膜20と、下層被膜20の表面を取り囲み、酸素および炭素の少なくともいずれか一方を含む絶縁性の上層被膜30とを有する。非鉄金属の、上層被膜30に含まれる酸素および炭素の少なくともいずれか一方に対する親和力は、鉄のその親和力よりも大きい。非鉄金属における、上層被膜30に含まれる酸素および炭素の少なくともいずれか一方の拡散係数は、鉄におけるその拡散係数よりも小さい。

- [0039] 続いて、図1中に示す圧粉磁心を製造する方法について説明を行なう。まず、金属磁性粒子10の表面に下層被膜20を形成し、さらに下層被膜20の表面に上層被膜30を形成することによって、複合磁性粒子40を作製する。次に、その複合磁性粒子40と有機物50とを金型に入れ、たとえば、700MPaから1500MPaまでの圧力で加圧成形する。これにより、複合磁性粒子40が圧縮されて成形体が得られる。加圧成形する雰囲気は、大気中でも良いが、不活性ガス雰囲気または減圧雰囲気とすることが好ましい。この場合、大気中の酸素によって複合磁性粒子40が酸化されるのを抑制できる。
- [0040] この際、有機物50は、隣り合う複合磁性粒子40間に位置して、複数の複合磁性粒子40の各々に設けられた上層被膜30同士が強く擦れ合うことを防止する。このため、加圧成形時に上層被膜30が破壊されるということがない。
- [0041] 次に、加圧成形によって得られた成形体に、500℃以上900℃以下の温度で熱処理を行なう。これにより、成形体の内部に存在する歪みや転位を取り除くことができる。この熱処理時、金属磁性粒子10と上層被膜30との間に形成された下層被膜20の働きによって、上層被膜30や有機物50に含まれる酸素および炭素が、金属磁性粒子10に拡散することを防止できる。この点について、下層被膜20が、鉄と比較して、酸素または炭素に対する親和性が大きい非鉄金属を含む物質から形成されている場合と、酸素または炭素の拡散係数が小さい非鉄金属を含む物質から形成されている場合とに分けて説明を行なう。
- [0042] 図2を参照して、図中では、下層被膜20がアルミニウムから形成されており、上層被膜30がリン酸化合物から形成されている場合を想定している。この場合、成形体に対する熱処理時に、上層被膜30および有機物50に含まれる酸素と、有機物50に含

まれる炭素とが、下層被膜20に向かい、さらに金属磁性粒子10内に拡散しようとする。しかし、下層被膜20は、鉄と比較して酸素および炭素に対する親和力が大きいアルミニウムから形成されている。このため、下層被膜20において、アルミニウムと酸素および炭素との反応が促進し、その反応生成物である $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_4\text{C}_3$ が次々に生成される。これによって、酸素および炭素が金属磁性粒子10内へ浸入することを防止できる。

- [0043] また、アルミニウム、クロムおよびシリコンの酸化物は、金属単体である場合と比較して、電気抵抗が上昇する。このため、熱処理後においては、上層被膜30に加えて下層被膜20も、金属磁性粒子10間の絶縁層として機能させることができる。一部の非鉄金属が酸化物として存在していても、化学量論組成以下の酸素量であれば、ゲッター効果が得られる。このため、酸化物生成によって電気抵抗が増大する効果が得られる場合には、積極的に下層被膜を、化学量論組成より酸素が不足した組成領域を満たすような非鉄金属の酸化物としても良い。このような例としては、非鉄金属(Al、Cr、Si)–酸素(O)非晶質、非鉄金属(Al、Cr、Si)–リン(P)–酸素(O)非晶質、および非鉄金属(Al、Cr、Si)–ホウ素(B)–酸素(O)非晶質などの非晶質が挙げられる。
- [0044] 図3を参照して、図中では、下層被膜20および上層被膜30が、それぞれニッケルおよびリン酸化合物から形成されている場合を想定している。この場合、下層被膜20は、鉄と比較して酸素または炭素の拡散係数が小さいニッケルから形成されている。このため、酸素および炭素の拡散速度は、下層被膜20内において遅くなり、酸素および炭素が金属磁性粒子10内へ浸入することを抑制できる。
- [0045] なお、便宜上、下層被膜20の機能を図2および図3を用いて別々に説明したが、下層被膜20が、鉄と比較して、炭素または酸素に対する親和性が大きく、かつ、炭素または酸素の拡散係数が小さい非鉄金属から形成されている場合、下層被膜20は、図2および図3を用いて説明した両方の機能を発揮する。これにより、酸素および炭素が金属磁性粒子10内へ浸入することをより確実に防止できる。
- [0046] また、下層被膜20を形成するアルミニウム、クロム、シリコン、チタン、バナジウムおよびニッケルなどの非鉄金属は、金属磁性粒子10内の鉄と反応しても、金属磁性粒

子10の軟磁性を悪化させない。各種の金属が固溶した鉄の結晶磁気異方性と、固溶した金属の含有量との関係を示す図4を参照すると、アルミニウム等の含有量が増加するに従って結晶磁気異方性が低下している。このことから、下層被膜20を形成する非鉄金属と鉄とが反応して金属磁性粒子10が合金化されたとしても、金属磁性粒子10の軟磁性が悪化しないことが分かる。

- [0047] 熱処理後、成形体に押出し加工や切削加工など適当な加工を施すことによって、図1中に示す圧粉磁心が完成する。
- [0048] このように構成された軟磁性材料およびその軟磁性材料を用いて作製された圧粉磁心によれば、500℃以上という高温の熱処理を実施しているにもかかわらず、金属磁性粒子10内への酸素および炭素の拡散を抑制することができる。このため、上層被膜30に含まれる酸素および炭素の濃度が急激に低下するということがなく、上層被膜30の絶縁性を維持することができる。これにより、上層被膜30によって金属磁性粒子10間の絶縁性が確保され、圧粉磁心の渦電流損を低減させることができる。
- [0049] また、高温の熱処理によって、圧粉磁心内の歪みを十分に低減させることができる。さらに、金属磁性粒子10内への酸素および炭素の拡散が抑制されているため、金属磁性粒子10の不純物濃度が増大するということもない。このため、圧粉磁心のヒステリシス損を十分に低減させることができる。以上の理由から、広範囲に渡る周波数領域において、低い鉄損値が得られる圧粉磁心を実現することができる。

### 実施例

- [0050] 以下に説明する実施例によって、本発明における軟磁性材料の評価を行なった。
- [0051] まず、市販されているヘガネス社製のアトマイズ純鉄粉(商品名「ABC100. 30」、純度99. 8%以上)を金属磁性粒子10として準備した。次に、真空蒸着法、メッキ法、ゾルゲル法もしくはボンデ処理法によって、その金属磁性粒子10に平均厚みが100nmの下層被膜20を形成し、さらに、ゾルゲル法やボンデ処理法によって、平均厚みが100nmの上層被膜30を形成して、複合磁性粒子40としての粉末を完成させた。この際、下層被膜20として、アルミニウム、クロム、ニッケル、シリコンおよびアルミニウム-リン-酸素非晶質を用い、上層被膜30として、Siガラス(Si-O化合物)を用いた。また、比較のため、下層被膜20を設けず、上層被膜30のみを設けた粉末も準備し

た。

[0052] 次に、この粉末に、有機物50としてのPPS(poly phenylene sulfide)樹脂を0.1質量%の割合で添加し、得られた混合粉末を面圧1275MPa(=13ton/cm<sup>2</sup>)の圧力で加圧成形することによって成形体を形成した。その後、窒素雰囲気中において、成形体を300℃から900℃までの範囲の異なる温度条件下で1時間、熱処理した。以上の工程により、下層被膜の種類が異なる、複数の圧粉磁心材料を作製した。

[0053] 次に、作製した圧粉磁心材料の周囲にコイル(1次巻き数が300回、2次巻き数が20回)を均等に巻き、圧粉磁心材料の磁気的特性の評価を行なった。評価には、理研電子製のBHトレーサ(ACBH-100K型)を用い、励起磁束密度を10kG(キロガウス)とし、測定周波数を1000Hzとした。測定により得られた各圧粉磁心材料のヒステリシス損係数Kh、渦電流損係数Keおよび鉄損値 $W_{10/1000}$ を表3に示す。

[0054] なお、鉄損値Wは、ヒステリシス損と渦電流損との和によって表され、ヒステリシス損係数Kh、渦電流損係数Keおよび周波数fを用いて次式により求まる。

[0055] 
$$W = Kh \times f + Ke \times f^2$$

保磁力Hcの小さな軟磁性が良好なものほど、ヒステリシス損係数Khが小さくなる。また、粒子間の絶縁性が良好であり、圧粉磁心全体としての抵抗が高いほど、渦電流損係数Keが小さくなる。つまり、低保磁力、高抵抗にするほど、ヒステリシス損係数Khおよび渦電流損係数Keが小さくなり、ヒステリシス損および渦電流損がそれぞれ小さくして、結果として鉄損値を小さくすることができる。一般的には、圧粉磁心の熱処理温度を高めるほど、歪み低減量が多くなるため、保磁力Hcおよびヒステリシス損係数Khを低減させることができる。但し、高温での熱処理により絶縁被膜が劣化し、粒子間の絶縁が十分でなくなると、いくつかの磁性粒子が表皮厚さに対してサイズの大きな1つの粒子として振舞う状態となる。この場合、表皮効果により発生する表層電流を無視することができなくなり、ヒステリシス損および渦電流損のいずれについても急激に増加する。このような状態における鉄損値から上式を用いてヒステリシス損係数Khおよび渦電流損係数Keを導出した場合、いずれの値も大きく増大してしまうが、本実施例では、後述する表中の上限温度を超えた温度で熱処理した場合に相当する。

[0056] [表3]

Si ガラス/平均厚み 100nm																																	
上層 被膜	Al/平均厚み 100nm						Cr/平均厚み 100nm						Ni/平均厚み 100nm						Si/平均厚み 100nm						Al-P-Q/平均厚み 100nm						なし		
下層 被膜	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>			
熱処理 温度																																	
300°C	142	0.036	178	150	0.039	189	149	0.034	183	144	0.030	174	144	0.025	169	142	0.033	175															
400°C	130	0.034	164	133	0.040	173	129	0.036	165	131	0.042	173	130	0.027	157	131	0.046	177															
500°C	102	0.045	147	106	0.055	161	101	0.041	142	93	0.066	159	91	0.033	124	106	0.092	198															
600°C	71	0.050	121	80	0.081	161	73	0.052	125	77	0.097	174	132	0.198	330	89	0.183	272															
700°C	77	0.163	240	88	0.226	314	68	0.069	137	103	0.356	459	202	0.582	784	104	0.556	660															
800°C	95	0.254	349	120	0.369	489	71	0.088	159	169	0.854	1023	226	1.322	1548	136	1.842	1978															
900°C	133	0.460	593	169	0.690	859	79	0.142	221	229	1.511	1740	測定不能						測定不能														

単位 : Kh [mWs/kg]、Ke [mWs<sup>2</sup>/kg]、W<sub>10/1000</sub> [W/kg]

- [0057] 表3を参照して分かるように、下層被膜20を設けなかった圧粉磁心材料では、熱処理温度を400℃以上にすると渦電流損係数が増加したのに対して、アルミニウム、クロムおよびニッケルを下層被膜20として設けた圧粉磁心材料では、渦電流損係数が増加に転じる上限温度が600℃となり、シリコンを下層被膜20として設けた圧粉磁心材料では、その上限温度が500℃となった。また、アルミニウム-リン-酸素非晶質を下層被膜20として設けた圧粉磁心材料では、その上限温度が500℃となった。これにより、500℃以上での熱処理が可能となり、結果として、下層被膜20を設けた場合、その上限温度で最も低い鉄損値を得ることができた。得られた鉄損値は、下層被膜20を設けなかった場合における最も低い鉄損値175W/kgと比較して、小さい値となった。
- [0058] 続いて、下層被膜20の平均厚みを500nmおよび1000nmとして、上述の条件と同様の条件で圧粉磁心材料を作製した。但し、アルミニウム-リン-酸素非晶質では、200nm以上の被膜を形成することが困難であったため、作製が不可能だった。これらの圧粉磁心材料についても、磁気的特性の評価を行なった。得られた各圧粉磁心材料のヒステリシス損係数 $K_h$ 、渦電流損係数 $K_e$ および鉄損値 $W_{10/1000}$ を表4および表5に示す。表4に示す結果が、下層被膜20の平均厚みを500nmとした場合の値であり、表5に示す結果が、下層被膜20の平均厚みを1000nmとした場合の値である。
- [0059] [表4]



上層被膜 下層被膜 熱処理温度	Si ガラス/平均厚み 100nm											
	Al/平均厚み 500nm			Cr/平均厚み 500nm			Ni/平均厚み 500nm			Si/平均厚み 500nm		
	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>
300°C	148	0.042	190	150	0.038	188	153	0.030	183	151	0.029	180
400°C	144	0.044	188	139	0.037	176	135	0.031	166	136	0.033	169
500°C	111	0.041	152	108	0.036	144	108	0.036	144	98	0.036	134
600°C	80	0.052	132	91	0.052	143	79	0.044	123	69	0.052	121
700°C	65	0.077	142	73	0.071	144	73	0.066	139	86	0.089	175
800°C	88	0.228	316	85	0.187	272	69	0.079	148	110	0.356	466
900°C	169	0.662	831	137	0.594	731	74	0.120	194	167	0.987	1154

単位 : Kh[mWs/kg]、Ke[mWs<sup>2</sup>/kg]、W<sub>10/1000</sub>[W/kg]

[0060] [表5]

上層被膜 下層被膜 熱処理温度	Si ガラス/平均厚み 100nm											
	Al/平均厚み 1000nm			Gr/平均厚み 1000nm			Ni/平均厚み 1000nm			Si/平均厚み 1000nm		
	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>	Kh	Ke	W <sub>10/1000</sub>
300°C	165	0.052	217	170	0.035	205	168	0.031	199	158	0.025	183
400°C	150	0.055	205	156	0.034	190	153	0.033	186	152	0.028	180
500°C	122	0.056	178	123	0.031	154	129	0.035	164	113	0.030	143
600°C	88	0.049	137	92	0.044	136	100	0.039	139	71	0.042	113
700°C	73	0.062	135	76	0.052	128	82	0.044	126	80	0.089	169
800°C	84	0.099	183	68	0.061	129	73	0.053	126	106	0.166	272
900°C	106	0.235	341	70	0.097	167	70	0.089	159	195	0.558	753

単位 : Kh[mWs/kg]、Ke[mWs<sup>2</sup>/kg]、W<sub>10/1000</sub>[W/kg]

[0061] 表4を参照して、下層被膜20を設けた全ての圧粉磁心材料において、渦電流損係数が増加に転じる上限温度が600°Cとなった。表5を参照して、アルミニウムおよびクロムを下層被膜20として設けた圧粉磁心材料では、上限温度が700°Cとなり、ニッケルを下層被膜20として設けた圧粉磁心材料では、上限温度が800°Cとなり、シリコン

を下層被膜20として設けた圧粉磁心材料では、上限温度が600℃となった。下層被膜20の平均厚みを大きくすることによって、鉄損値 $W_{10/1000}$ を110W/kgから120W/kgの水準まで低減させることができた。

- [0062] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 産業上の利用可能性

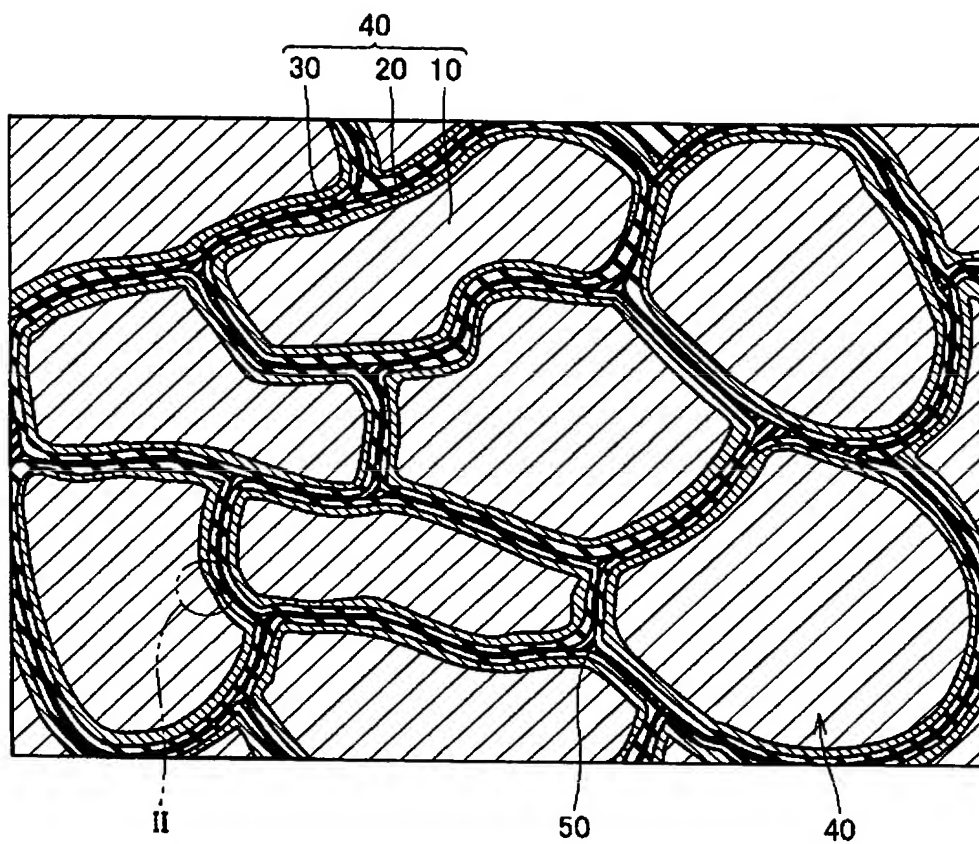
- [0063] この発明は、たとえば、軟磁性粉末が加圧成形されて作製されるモーターコア、電磁弁、リアクトルもしくは電磁部品一般の製造に利用される。

## 請求の範囲

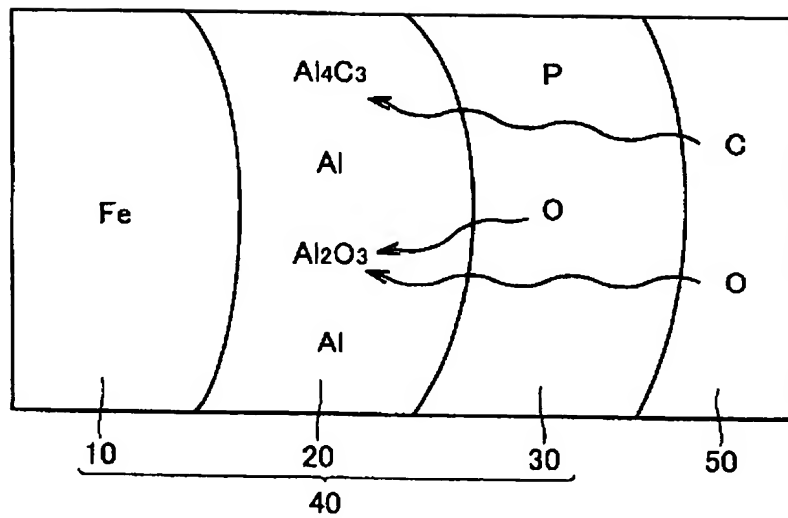
- [1] 複数の複合磁性粒子(40)を備え、  
前記複数の複合磁性粒子(40)の各々は、鉄を含む金属磁性粒子(10)と、前記金属磁性粒子(10)の表面を取り囲み、非鉄金属を含む下層被膜(20)と、前記下層被膜(20)の表面を取り囲み、酸素および炭素の少なくともいずれか一方を含む絶縁性の上層被膜(30)とを有し、  
前記非鉄金属の、前記上層被膜(30)に含まれる酸素および炭素の少なくともいずれか一方に対する親和力は、鉄の前記親和力よりも大きい、軟磁性材料。
- [2] 前記非鉄金属は、アルミニウム、クロム、シリコン、チタン、バナジウムおよびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも一種を含む、請求項1に記載の軟磁性材料。
- [3] 前記下層被膜(20)の平均厚みは、50nm以上1  $\mu$  m以下である、請求項1に記載の軟磁性材料。
- [4] 前記上層被膜(30)は、リン化合物、シリコン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物およびチタン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種を含む、請求項1に記載の軟磁性材料。
- [5] 前記上層被膜(30)の平均厚みは、10nm以上1  $\mu$  m以下である、請求項1に記載の軟磁性材料。
- [6] 請求項1に記載の軟磁性材料を用いて作製された、圧粉磁心。
- [7] 前記複数の複合磁性粒子(40)間に介在して前記複数の複合磁性粒子(40)を互いに接合し、ポリエチレン樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂およびポリテトラフルオロエチレンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含む有機物(50)をさらに備える、請求項6に記載の圧粉磁心。
- [8] 請求項6に記載の圧粉磁心の製造方法であって、  
前記複数の複合磁性粒子(40)を加圧成形することによって成形体を形成する工程と、  
前記成形体を500℃以上の温度で熱処理をする工程とを備える、圧粉磁心の製造方法。

- [9] 複数の複合磁性粒子(40)を備え、  
前記複数の複合磁性粒子(40)の各々は、鉄を含む金属磁性粒子(10)と、前記金属磁性粒子(10)の表面を取り囲み、非鉄金属を含む下層被膜(20)と、前記下層被膜(20)の表面を取り囲み、酸素および炭素の少なくともいずれか一方を含む絶縁性の上層被膜(30)とを有し、  
前記非鉄金属における、前記上層被膜(30)に含まれる酸素および炭素の少なくともいずれか一方の拡散係数は、鉄における前記拡散係数よりも小さい、軟磁性材料。
- [10] 前記非鉄金属は、アルミニウム、クロム、シリコン、チタン、バナジウムおよびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも一種を含む、請求項9に記載の軟磁性材料。
- [11] 前記下層被膜(20)の平均厚みは、50nm以上1  $\mu$  m以下である、請求項9に記載の軟磁性材料。
- [12] 前記上層被膜(30)は、リン化合物、シリコン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物およびチタン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種を含む、請求項9に記載の軟磁性材料。
- [13] 前記上層被膜(30)の平均厚みは、10nm以上1  $\mu$  m以下である、請求項9に記載の軟磁性材料。
- [14] 請求項9に記載の軟磁性材料を用いて作製された、圧粉磁心。
- [15] 前記複数の複合磁性粒子(40)間に介在して前記複数の複合磁性粒子(40)を互いに接合し、ポリエチレン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂およびポリテトラフルオロエチレンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含む有機物(50)をさらに備える、請求項14に記載の圧粉磁心。
- [16] 請求項14に記載の圧粉磁心の製造方法であって、  
前記複数の複合磁性粒子(40)を加圧成形することによって成形体を形成する工程と、  
前記成形体を500℃以上の温度で熱処理をする工程とを備える、圧粉磁心の製造方法。

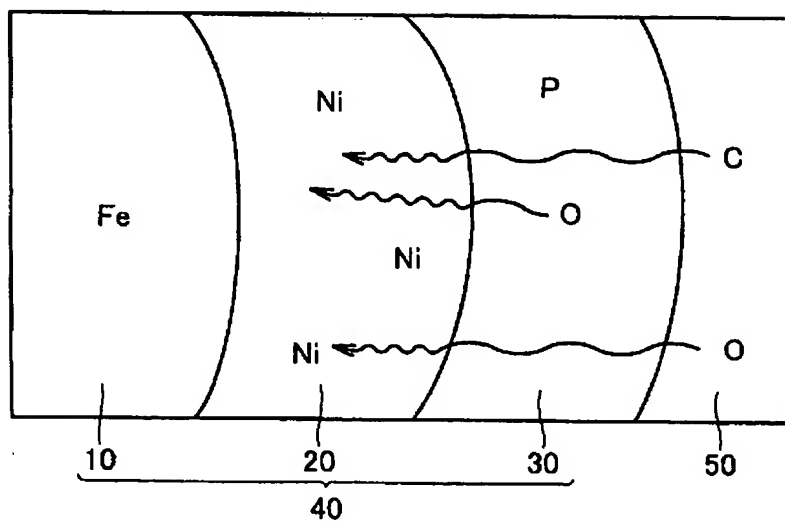
[図1]



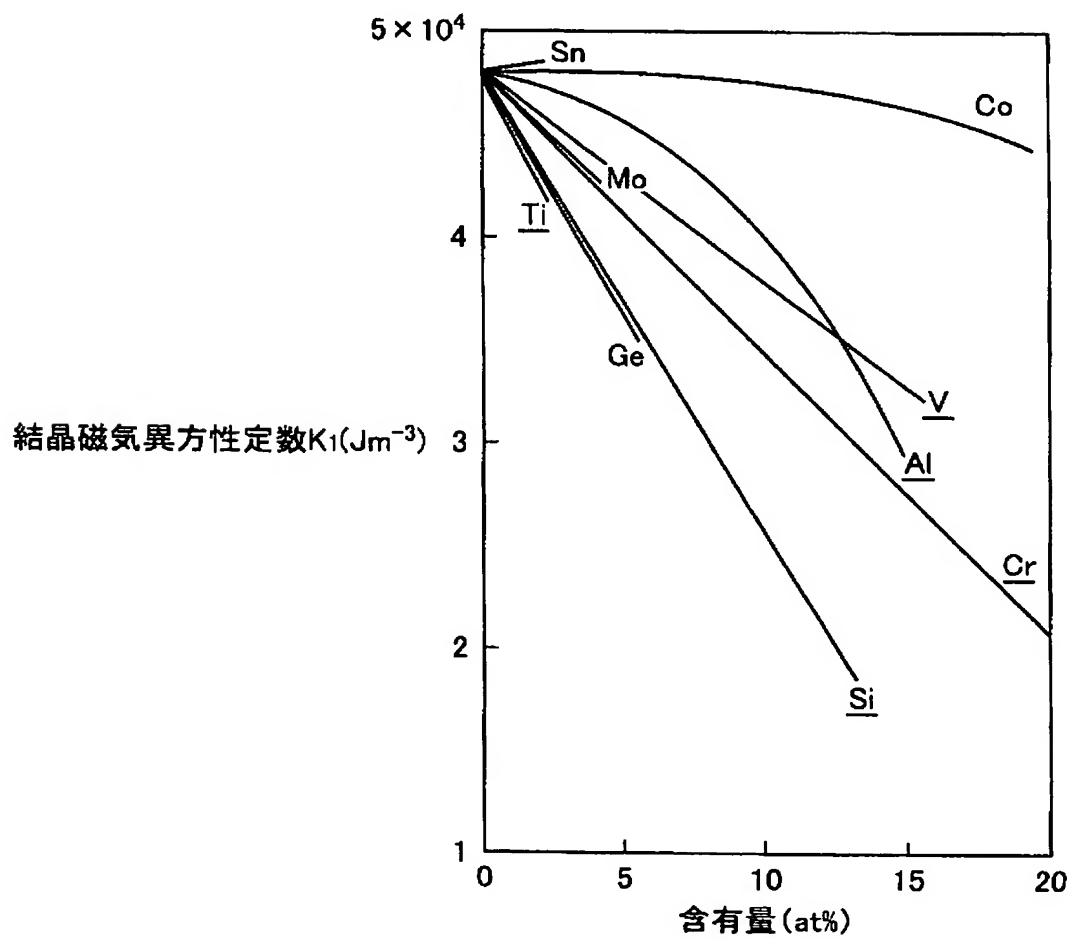
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002788

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/24, B22F1/02, 3/00, H01F/26, 1/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/24, B22F1/02, 3/00, H01F/26, 1/33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2005-85967 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 31 March, 2005 (31.03.05), Claims; Par. Nos. [0027], [0030], [0038] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8-11, 13, 14, 16 4, 7, 12, 15
P,Y		
E,X	JP 2004-197115 A (Mitsubishi Materials Corp.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claim 1; Par. No. [0012] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8-11, 13, 14, 16 4, 7, 12, 15
E,Y		
Y	JP 7-245209 A (TDK Corp.), 19 September, 1995 (19.09.95), Claim 1 (Family: none)	4, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 May, 2005 (20.05.05)Date of mailing of the international search report  
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002788

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-272910 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 September, 2003 (26.09.03), Par. Nos. [0040], [0041] to [0048] (Family: none)	7, 15
A	JP 6-306405 A (Kabushiki Kaisha ERD), 01 November, 1994 (01.11.94), Claim 1 (Family: none)	1-16
A	JP 7-179982 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 18 July, 1995 (18.07.95), Claim 1 (Family: none)	1-16
A	JP 2002-184615 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 28 June, 2002 (28.06.02), Claims & US 6444328 B1                      & US 6251196 B1 & US 2001/30590 A1                  & EP 984460 A2 & EP 984464 A2                      & DE 69915554 D & DE 69918915 D                      & CN 1249520 A & CN 1249521 A	1-16
A	JP 54-797 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 06 January, 1979 (06.01.79), Claims (Family: none)	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01F1/24, B22F1/02, 3/00, H01F1/26, 1/33

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01F1/24, B22F1/02, 3/00, H01F1/26, 1/33

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P 2005-85967 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2005.03.31, 【特許請求の範囲】、【0027】、【0030】、【0038】 (ファミリー無し)	1-3, 5, 6, 8-11, 13, 14, 16
PY		4, 7, 12, 15
EX	J P 2004-197115 A (三菱マテリアル株式会社) 2004.07.15, 【請求項1】、【0012】 (ファミリー無し)	1-3, 5, 6, 8-11, 13, 14, 16
EY		4, 7, 12, 15
Y	J P 7-245209 A (ティーディーケー株式会社) 1995.09.19, 【請求項1】 (ファミリー無し)	4, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

8835

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-272910 A (住友電気工業株式会社) 2003.09.26, 【0040】、【0041】～【0048】(ファミリー無し)	7, 15
A	JP 6-306405 A (株式会社イーアールディ) 1994.11.01, 【請求項1】(ファミリー無し)	1-16
A	JP 7-179982 A (東芝電子エンジニアリング株式会社) 1995.07.18, 【請求項1】(ファミリー無し)	1-16
A	JP 2002-184615 A (住友特殊金属株式会社) 2002.06.28, 【特許請求の範囲】 & US 6444328 B1 & US 6251196 B1 & US 2001/30590 A1 & EP 984460 A2 & EP 984464 A2 & DE 69915554 D & DE 69918915 D & CN 1249520 A & CN 1249521 A	1-16
A	JP 54-797 A (株式会社高純度化学研究所) 1979.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-16